

На правах рукописи

ЛЕБЕДЕВ Андрей Олегович

РОСТ И ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ
ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ, ВЫРАЩЕННОГО
ПО МЕТОДУ ЛЭТИ

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2013

Работа выполнена в Федеральном Государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина)”, кафедра Микро- и Нанoeлектроники (МНЭ).

Официальные оппоненты:

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Грибов Борис Георгиевич, НИИ Особо Чистых Материалов, директор

Член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор Сафаралиев Гаджимет Керимович, Дагестанский Государственный Университет, профессор

Доктор физико-математических наук профессор Лебедев Александр Александрович, Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, заведующий лабораторией

Ведущая организация – Национальный Исследовательский Технологический Университет “Московский Институт Стали и Сплавов”

Защита состоится “___” октября 2013 года в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.238.04 Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д.5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина).

Автореферат разослан “___” _____ 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.238.04

д.ф.-м.н., профессор

Мошников В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Карбид кремния (SiC) является одним из наиболее перспективных материалов для высокотемпературной, радиационно-стойкой, силовой и быстродействующей электроники, так как обладает уникальными физическими и электронными свойствами. К этим свойствам относятся: широкая запрещенная зона (примерно в три раза больше, чем у кремния), высокое критическое поле лавинного пробоя (приблизительно в 10 раз больше, чем у кремния), высокая насыщенная скорость дрейфа электронов (в 2,5 раза больше, чем в кремнии и арсениде галлия), высокая термическая стабильность, химическая инертность и т.д..

Карбид кремния существует в виде нескольких так называемых политипных модификаций, к настоящему времени число достоверно описанных политипных структур для карбида кремния достигает 200. Наиболее востребованный в электронике политип 4H-SiC имеет ширину запрещенной зоны 3.26 эВ при комнатной температуре, напряжение пробоя 2–3 МВ/см при 600В и высокие значения критических скоростей дрейфа носителей заряда. Электронные свойства, в сочетании с прекрасными тепловыми характеристиками позволяют использовать карбид кремния для создания приборов силовой электроники, в том числе импульсной, при значительно более высоких напряжениях и температурах по сравнению с прототипами из кремния.

В течение длительного времени карбид кремния оставался единственным широко известным политипным веществом. Как известно, политипизмом (одномерным полиморфизмом) называется явление, характерное для плотноупакованных структур и заключающееся в способности вещества кристаллизоваться в виде нескольких структурных разновидностей (модификаций), отличающихся последовательностью наложения одинаковых двумерных структурных фрагментов. Существует большое число концепций политипизма. Для объяснения эффекта возникновения политипов привлекаются представления об определяющей роли винтовых дислокаций [1], о росте политипов из различных атомных групп [2], эффекты колебательной энтропии [3], факторы эволюционной селекции [4] и др. Тем не менее до настоящего времени природа политипизма однозначно не установлена, что вызывает известные сложности при оценке влияния различных технологических параметров на рост слитков карбида кремния.

В своей работе 1978 года Таиров и Цветков сформулировали общие принципы выращивания карбида кремния сублимационным методом на собственных затравках (так называемый модифицированный метод Лели или метод ЛЭТИ) [5]. Устойчивый рост монополитипного объемного кристалла до сих пор достигнут только для двух политипов карбида кремния – 6H и 4H. В настоящее время указанный метод роста является основным промышленным методом выращивания карбида кремния, коммерчески доступными являются монокристаллические слитки карбида кремния двух указанных политипов большого размера

(до 100 мм в диаметре). Их обычно выращивают, используя монокристаллические затравки с ориентациями $(0001)\text{Si}$ и $(000\bar{1})\text{C}$ для политипов 6Н и 4Н, соответственно.

Выращенные слитки, как правило, характеризуются развитой дефектной структурой, серьёзно ограничивающей возможности приборного использования материала и включающей в себя в первую очередь дислокации, микропоры, дефекты упаковки, политипные включения, малоугловые границы и т.д.

Политипы карбида кремния характеризуются весьма близкими условиями кристаллизации, что приводит к часто наблюдаемому явлению *синтаксии* политипов – совместного роста (чередующегося роста, прорастания) двух или трех политипов карбида кремния. Синтаксия политипов характеризуется появлением в матрице основного политипа так называемых политипных включений, приводящих к деградации свойств растущего слитка.

Все политипы SiC принадлежат к одной из четырех пространственных групп – $R\bar{3}m1$, $R3m$, $R\bar{6}3m$ и $F\bar{4}3m$. Первые три пространственные группы относятся к гексагональной системе и описывают ромбоэдрические и гексагональные политипы карбида. Группа $F\bar{4}3m$ описывает симметрию единственного кубического политипа карбида кремния – 3С. Таким образом, в общем случае срастающиеся политипы могут отличаться друг от друга по точечной симметрии. Более того, как отмечалось выше, если в плоскости укладки все политипы имеют одинаковый параметр решетки, то в перпендикулярном направлении периоды решетки политипов также различны и кратны расстоянию между слоями. В общем случае синтаксический сросток характеризуется более высокой симметрией (так называемой *симметрией бикристалла*), чем симметрия составляющих его кристаллов. Адекватное описание причин политипного срастания, а также элементов дефектной структуры, возникающих в слитке в результате появления политипных включений, представляется весьма актуальной задачей.

Отметим, что в большинстве случаев синтаксия также может рассматриваться как чередующаяся блочная эпитаксия, а задача поиска дефектной структуры сростка – как частный случай гораздо более общей задачи поиска дефектной структуры эпитаксиального слоя в условиях, когда слой и подложка отличаются друг от друга по точечной и трансляционной симметрии.

Если вещества имеют близкие структуры и параметры решёток, образование границы раздела на ранних стадиях роста энергетически невыгодно, а нарастающий слой имеет параметры решетки, совпадающие с таковыми для подложки (так называемый эффект *псевдоморфизма* и, соответственно, *псевдоморфное* состояние эпитаксиального слоя или эпитаксиальной плёнки). С ростом толщины эпитаксиального слоя упругие напряжения в слое растут, и при некоторой толщине слоя его псевдоморфное состояние становится энергетически невыгодным, возникает сетка так называемых *дислокаций несоответствия*, и нарастает слой, характеризующийся собственной структурой и собственными параметрами решетки.

При описании эпитаксии всегда указывают взаимно параллельные плоскости и направления кристаллов слоя и затравки, обычно в плоскости сопряжения (так называемый *закон срастания* или *ориентационное соотношение*).

Для описания взаимного расположения атомов на границе раздела в случае кристаллов, различающихся по трансляционной симметрии, широко используют геометрическую модель *двумерной решётки или сетки совпадающих узлов (PCU)*, впервые использованную в теории зеренных границ. PCU – это общая часть двух соседних кристаллов, образуемая совпадающими узлами. Она характеризуется величиной, равной обратной доле совпадающих узлов Σ в плоскости границы раздела.

Другая проблема связана с различием в симметрии структур слоя и подложки. На начальных стадиях процесса возникновения кристаллической структуры слоя, отличной от подложки, зародыши новой кристаллической фазы возникают независимо друг от друга. Их взаимное смещение и ориентация определяются только влиянием поверхности монокристаллической подложки. Поэтому, для априорного решения вопроса о том, возможен ли монокристаллический рост, необходимо понять, смогут ли зародыши, возникшие независимо на данной подложке с данной кристаллографической ориентацией, срастаться бездефектно, или коалесценция приведет к возникновению межфазных дефектов.

Отметим, что для политипов карбида кремния характерно существование тривиального ориентационного соотношения с одинаковым расположением кристаллографических осей (в гексагональной установке), с практически точной PCU, причем в базисной плоскости – с $\Sigma = 1$.

Помимо структурно-геометрического соответствия двух кристаллов – слоя и затравки, для осуществления монокристаллического роста требуется выполнение ряда условий, характеризующих *физико-химические параметры ростового процесса* (необходимые давление, температура, пересыщение и другие условия кристаллизации), а для получения материала высокого структурного совершенства – подавление различных групп дефектов, возникающих в слитках в процессе роста. Кратко сформулируем наиболее актуальные аспекты проблемы.

Как правило, дефектная структура слитка явным образом зависит от ориентации кристалла-затравки. Известно, например, что микропоры (основной “device-killing” дефект, характерный для пластин карбида) обычно развиваются в направлении $[0001]$, при росте на базисной ориентации затравки. Возможности других ориентаций затравок, отличных от базисной, в настоящее время достоверно не известны. Разработанный недавно так называемый RAF-метод [6], заключающийся в последовательном разрачивании монокристалла карбида кремния в различных плотноупакованных направлениях (например, $[0001] \rightarrow [10\bar{1}0] \rightarrow [11\bar{2}0] \rightarrow [0001]$), позволил полностью устранить микропоры и дефекты упаковки, а также значительно снизить плотность дислокаций. В то же время реализация данного метода для роста слитков большого диаметра затруднена.

Одной из главных проблем для создания высокоэффективных pin-диодов на основе карбида кремния является временная нестабильность этих приборов, обусловленная возникновением и быстрым развитием дефектов упаковки в активной области приборов. Механизм появления дефектов упаковки не вполне ясен, но, наиболее вероятно, связан с целым набором инициирующих условий и дефектов. По всей видимости, основными инициирующими дефектами являются базисные дислокации и/или изломы прорастающих краевых дислокаций,

лежащие в базисной плоскости. Следует отметить, что механизм генерации дефектов упаковки связан со свойствами всего дислокационного ансамбля карбида кремния.

Плотности прорастающих дислокаций в слитках и эпитаксиальных слоях карбида кремния составляют величину $5 \cdot 10^2 - 10^5 \text{ см}^{-3}$. Эти дефекты, наряду с микропорами, приводят к существенному увеличению токов утечки и снижению пробивных напряжений в биполярных диодах и диодах Шоттки на основе карбида кремния. Интерпретация возможных механизмов появления и размножения прорастающих дислокаций представляется очень важной задачей.

Ведущие корпорации мира, производящие пластины промышленного карбида кремния, сталкиваются с проблемой растрескивания слитков на этапе охлаждения и последующей механической обработки. В этой связи весьма актуальной является задача оценки механизмов накопления и релаксации упругой энергии в слитках карбида.

Анализу причин, приводящих к появлению включений углерода в растущем слитке (так называемая графитизация слитка) в процессе выращивания монокристалла карбида кремния методом ЛЭТИ, посвящено большое число публикаций. Отмечается, как важно избежать появления включений углерода в затравке (или иначе – графитизации затравки) и растущем слитке, так как включения углерода, по всей видимости, инициируют возникновение ряда структурных дефектов. Влияние углеродных включений изучено недостаточно. Их возникновение обычно приписывают эффектам обуглероживания вследствие ухода кремния из ростовой ячейки. Причины появления углерода в растущих слитках достоверно не определены, как не выявлены и не обоснованы технические пути предупреждения этого явления.

Кроме того, необходимо отметить, что ведущие производители слитков и пластин карбида кремния в своих публикациях и патентах практически не раскрывают технологические аспекты процесса роста слитков карбида кремния в сублимационной системе, имеющие решающее значение для получения материала приборного качества. К таким вопросам относится ряд технологических аспектов процесса роста, в частности: инициализация процесса кристаллического роста, обеспечение однородного теплового контакта на границе раздела “затравка – держатель”, техническая реализация подавления процессов инжекции частиц графита в растущий слиток, наконец, вопросы обеспечения политипной однородности растущего материала в процессе роста.

Целью работы является теоретическое и экспериментальное исследование закономерностей роста и образования основных групп дефектов слитков карбида кремния, полученных по методу ЛЭТИ (интерпретация и оптимизация дефектной структуры слитков, поиск и обоснование технических путей получения материала приборного качества).

Основные задачи. Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1. Формулировка теоретического, экспериментально обоснованного подхода, позволяющего адекватно решить проблему описания кристаллогеометрии бикристалла в рамках анизотропной теории упругости для произвольной ориентации границы раздела и интерпретировать дефектную структуру, возникающую в растущем слое вследствие симметричного рассогласования кристаллов слоя и затравки или совместно растущих

кристаллов, в условиях синтаксического сростка. Иллюстрация эффективности применения разработанного подхода для анализа широкого спектра ростовых систем.

2. Применение разработанного подхода для оптимизации дефектной структуры растущих слитков 4H-SiC, при наличии паразитных политипных включений.

3. Интерпретация и оптимизация дислокационной структуры выращенных слитков. Выявление механизмов накопления и релаксации упругой энергии.

4. Определение механизма появления микрочастиц углерода в объеме газовой фазы ростовой ячейки, механизма их доставки в растущий слиток и их влияния на дефектную структуру слитка.

5. Определение возможностей модификации дефектной структуры слитков, выращенных по классическому методу ЛЭТИ, при использовании нетрадиционных кристаллографических ориентаций затравок, а также в рамках многостадийного RAF-процесса [6].

6. Определение ключевых аспектов и технических решений оптимизации процесса роста карбида кремния в сублимационной системе.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования служили как эпитаксиальные слои, так и слитки материалов, имеющие исключительно важное научное и практическое значение, такие как слитки карбида кремния политипа 4H на собственных затравках, эпитаксиальные слои нитрида алюминия и галлия на подложках из лейкосапфира, эпитаксиальные слои нитрида галлия на подложках из LiGaO₂.

Для решения поставленных задач использовались методы тензорной алгебры и алгебры линейных операторов, компьютерного моделирования, методы теории оптико-механических аналогий, теории упругости и теплообмена. В экспериментальных исследованиях широко применялись методы физики твердого тела, включая различные методики рентгеноструктурного анализа, дифракции электронов, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, в том числе высокого разрешения, рамановская спектроскопия, атомно-силовая микроскопия и т.д.

Актуальность представленной работы определяется как исключительной практической значимостью рассмотренной ростовой системы, так и актуальностью решаемой для этой системы задачи выращивания слитков карбида кремния высокого структурного совершенства.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается физическими ростовыми экспериментами, использованием набора экспериментальных методов исследований, выполненных на высокосовершенных монокристаллических и тонкопленочных образцах, а также сопоставлением данных эксперимента с выводами теоретического рассмотрения и численного моделирования. Оригинальность и применимость разработанных средств и способов подтверждена 6 патентами и авторскими свидетельствами.

Научная новизна. Новизна развиваемого в первой части работы теоретического подхода заключается в получении фундаментальной информации о взаимосвязи симметричного и метрического факторов в ростовых системах с некубическими и неизоморфными

компонентами, а также в разработке физических моделей для описания возникающей в ростовых объектах дефектной структуры (концепция нового научного направления “Бикристаллография ростовых систем с неизоморфными компонентами”).

Материалы диссертационной работы содержат ряд оригинальных концепций и подходов, имеющих признаки новизны:

1) Представлен алгоритм расчета равновесной геометрии гетероэпитаксиальной псевдоморфной системы в рамках линейной анизотропной теории упругости, действительный для любых симметрий сопрягаемых кристаллов и произвольной ориентации границы раздела (ГР), позволивший интерпретировать как эффект отклонения эпитаксиального слоя от ориентации подложки, так и эффект его триклинной дисторсии. Данный алгоритм обобщен на многослойные гетерокомпозиции, в том числе для неплоских развертываемых ГР, с граничными условиями типа "псевдоморфное сопряжение" или “температурные напряжения”.

2) Сформулированы условия полного преодоления метрического несоответствия сопрягаемых решеток для кристаллов произвольных сингоний. Обоснован алгоритм, включающий выбор адекватной целевой функции, для подбора составов и ориентаций ГР при проектировании бездефектных гетерокомпозиций, включающих в себя некубические фазы. Эффективность развиваемого подхода проиллюстрирована на большом числе эпитаксиальных ростовых систем.

3) Определена и классифицирована структура ростовых доменов в слитках карбида кремния промышленных политипов 4Н и 6Н, возникающая вследствие нарушения симметрии матрицы при появлении и последующем исчезновении основных паразитных политипных включений (4Н, 6Н, 15R, 3С).

4) Детализирован процесс роста слитков карбида кремния на неполярных гранях с ориентацией $(10\bar{1}0)$, определена и оптимизирована дефектная структура, возникающая в слитках, выращенных на данной ориентации затравки.

5) Модифицирован и реализован многостадийный процесс роста слитков карбида кремния, при последовательной смене ориентации затравочного кристалла, направленный на существенное улучшение структурного совершенства слитков карбида кремния политипа 4Н (модифицированный RAF – процесс).

6) Определены основные механизмы накопления упругой энергии в растущих слитках политипа 4Н и основные механизмы её релаксации в процессе роста и последующего охлаждения.

7) Проанализированы главные причины появления углеродных включений в выращенных слитках политипа 4Н, установлена иницирующая роль избытка кремния на фронте кристаллизации в процессе образования таких включений.

8) Проведена теоретическая интерпретация влияния скорости иницирующей откочки при проведении процесса роста на политипный состав выращиваемых слитков карбида кремния.

9) Сформулирована модифицированная кластерная модель возникновения основных политипов карбида кремния, позволившая объяснить большинство экспериментальных факторов, приводящих к нарушениям монополитипности растущих слитков 4Н-SiC.

Практическая ценность работы.

1) Впервые в России синтезированы слитки карбида кремния политипа 4Н диаметром 2 и 3 дюйма со следующим содержанием основных дефектов: микропоры $5-40 \text{ см}^{-3}$, дислокации $10^3-10^4 \text{ см}^{-3}$. На пластинах, полученных из указанных слитков, сотрудниками СПбГЭТУ и ФТИ РАН получены эпитаксиальные структуры карбида кремния, позволившие сформировать высоковольтные диоды Шоттки с пробивными напряжениями до 3,3 кВ.

2) Разработан оригинальный программный продукт, позволяющий проводить построение и перестроение (компьютерную доводку) картин Лауэ в режиме диалога с компьютером. Один из программных блоков, осуществляющий генерацию узлов обратной решётки и расчёт структурных амплитуд произвольного кристалла любой симметрии, был с успехом использован при моделировании и анализе дефектов упаковки в структуре карбида кремния.

Реализация и внедрение результатов. Результаты исследований использованы при выполнении более 20 НИОКР, проводимых в лаборатории широкозонных полупроводников на кафедре «Микро- и наноэлектроники», в том числе в международных грантах МК/МЭ-258 "Полупроводниковый карбид кремния для нового поколения высокотемпературной и радиационностойкой электроники нового поколения"; МК/МЭ-259 «Применение карбида кремния в микроэлектронике» ИНТАС № 0013; МК/МЭ-265 "Высокотемпературные приборы сформированные на карбиде кремния и твердых растворах карбид кремния - нитрид алюминия" ИНТАС № 1256, где впервые были разработаны методы разрачивания монокристаллов карбида кремния, получены слитки SiC диаметром более 30мм, кроме того, детально изучены твердые растворы карбид кремния – нитрид алюминия. В дальнейшем в работах по заказу Минобрнауки получены фундаментальные знания в области наноструктур на основе карбида кремния. (НИР МЭ-69 «Исследования эпитаксиальных слоев и гетероструктур на основе широкозонных полупроводников для нового поколения приборов силовой нано и оптоэлектроники» Минобрнауки России; НИР МЭ-80 «Исследование широкозонных материалов электронной техники и наноструктур на их основе», Минобрнауки России; НИР МЭ-91 «Теоретические и экспериментальные исследования процессов формирования наноструктур на основе широкозонных полупроводников и определение возможностей управления их электронным и оптическим спектром». Результаты по исследованию структуры и качества слитков карбида кремния отражены в отчетах по международным грантам: НИР МЭ-283/МК «Исследование и совершенствование качества слитков карбида кремния» Искра Индастри Лтд, Япония; НИР МЭ-286/МК «Исследование и совершенствование качества слитков карбида кремния большого диаметра» Искра Индастри Лтд, Япония.

Теоретическое рассмотрение вопросов формирования политипов позволило внедрить механизм управления политипом растущих кристаллов НИР МЭ-284 «Разработка технологии выращивания слитков и получения пластин карбида кремния диаметром 50 мм с малым

коэффициентом поглощения на длине волны 460 нм» ЗАО «Научно-производственный комплекс «Электровыпрямитель», Саранск, Мордовия; НИР ТСП/МЭ-100 «Исследование процесса очистки поликристаллического источника карбида кремния» ООО «Полупроводниковые кристаллы»; НИР МЭ-287/МК «Консультационные услуги в области производства и применения полупроводникового карбида кремния исключая «ноу-хау»» Визион Девелопмент, Япония.

Результаты диссертационной работы внедрены на предприятиях в рамках ОКР МЭ-289, «Разработка комплекса технологических базовых операций получения и обработки эпитаксиальных структур на основе карбида кремния», ОАО «Ангстрем» и договоре поставки Договор-Поставки МЭ-294 «Оптически прозрачный монокристаллический карбид кремния» ООО «Гранник».

Внедрение таких результатов работ, как получение подложек карбида кремния с заданными электрофизическими и структурными свойствами, происходило при выполнении НИР ИДН/МЭ-113 «Полупроводниковый монокристаллический карбид кремния новый материал радиационно-стойкой электроники нового поколения для атомной техники», Рособразованию; НИР ММУ/МЭ-114 «Поисковые научно-исследовательские работы по направлению «Естественные науки»; НИР НОЦ/МЭ-118 «Разработка методов получения пластин полупроводникового карбида кремния большого диаметра с целью применения групповых технологий микроэлектроники нового поколения» Минобрнауки; НИР ИКН/МЭ-120 «Получение подложек полупроводникового монокристаллического карбида кремния для экстремальной микроэлектроники» Минобрнауки; НИР ММУ/МЭ-119 «Поисковые научно-исследовательские работы по направлению «Естественные науки», Минобрнауки.

Результаты исследования и управления политипом растущего кристалла получены при работе в качестве руководителя в рамках госбюджетных НИР по заказу Рособразованию и Минобрнауки: НИР ИКН/МЭ-121 «Политипизм и пути оптимизации дефектной структуры слитков карбида кремния» Минобрнауки; НИР ИКН/МЭ-124 «Разработки методов управления формированием политипов карбида кремния на основе наноструктурированных затравок различной ориентации» Минобрнауки; НИР ИКН/МЭ-138/ГР «Получение и исследование детектора ядерных излучений нового поколения на основе полупроводникового радиационностойкого монокристаллического карбида кремния - нового материала атомной техники» Минобрнауки.

Научные положения, выносимые на защиту:

1) Анализ экспериментальных данных по монокристаллическому росту в эпитаксиальных (синтаксиальных) системах с неизоморфными компонентами позволяет утверждать, что существенная априорная информация о состоянии таких ростовых систем может быть получена из соображений симметрии, при применении принципа Кюри к двумерным точечным группам симметрии, определяющим симметрию контактирующих граней кристаллов слоя и подложки. При этом критерий метрического соответствия на основе концепции РСУ не является необходимым.

2) В общем случае, если компоненты эпитаксиальной системы неизоморфны друг другу и не принадлежат к кубической сингонии, существуют такие соотношения метрик сопрягаемых кристаллов, при которых может быть достигнуто условие отсутствия топологических дефектов на границе раздела и сформирована геометрически согласованная гетероструктура.

3) Срастание доменов основного политипа карбида кремния после исчезновения политипного включения приводит к возникновению в монополитипной структуре строго определенного набора доменных стенок и протяженных дефектов. Синтаксия гексагональных политипов 4Н и 6Н является причиной возникновения небольшого числа дислокационных конфигураций по Франку и не ведёт к заметной деградации свойств слитка. Появление включений политипа 15R приводит к заметному увеличению числа возможных доменных конфигураций и – как следствие – возникновению значительных концентраций дислокаций и микропор. Включения 15R-политипа – основного паразитного политипа в матрицах политипов 4Н и 6Н, выращенных по методу ЛЭТИ, всегда носят поликристаллический характер, вследствие полицентричности зарождения.

4) Основным механизмом релаксации упругих напряжений в выращенных слитках с ориентацией (0001) является скольжение в преобладающей системе $a/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle \{ \bar{1}100 \}$, вдоль направления движения фронта роста (так называемое “ламинарное” течение по Коттрелу). Указанный механизм имеет место на этапе охлаждения слитков и вызывается упругой энергией, накопленной вследствие жесткой фиксации в системе “слиток – держатель слитка” в процессе роста.

5) Проблема графитизации слитков карбида кремния не вызвана недостатком кремния в газовой фазе в рабочем пространстве ростовой ячейки, напротив, именно избыток кремния определяет две главные особенности роста: во-первых, рост происходит через слой, сильно обогащенный кремнием, во-вторых, взаимодействие избыточного кремния с графитовой арматурой приводит к её интенсивной коррозии и появлению в пространстве ростовой ячейки мелкодисперсного углерода.

6) Основной механизм появления углерода в растущих слитках карбида кремния – инжекция частиц со стенок тигля или с отработанного источника на фронт кристаллизации по механизму термофореза, а также силой увлечения стефановским потоком.

7) Дефектная структура слитков, выращенных на затравке с ориентацией (10-10) характеризуется отсутствием микропор, а также воспроизводимостью и накоплением дефектов упаковки по Франку с формульным типом (5,2).

8) Улучшенная дефектная структура слитков, выращенных с использованием модифицированного RAF-процесса, характеризуется практически полным отсутствием периферийных малоугловых границ, а также значительным (3 порядка величины) снижением, по сравнению с исходным материалом, плотности микропор. Получены качественные образцы

пластин карбида кремния политипа 4Н два дюйма в диаметре и более, характеризующиеся плотностью микропор $5\text{--}40\text{ см}^{-2}$ и базисных дислокаций $10^3\text{--}10^4\text{ см}^{-2}$.

9) Плотность микропор в слитках карбида кремния политипа 4Н не коррелирует с такими параметрами, как плотность дислокаций и значения полуширин дифракционных кривых, что является следствием существования нескольких принципиально различных механизмов образования микропор и дислокаций в слитках.

Апробация работы. Основные результаты работы апробированы на следующих представительных советских, российских и международных научных форумах (в хронологическом порядке): III Всесоюзное совещание "Физика и технология широкозонных полупроводников". – Махачкала, 1986; 7 Всесоюзная конференция по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок.– Новосибирск, 1986; 3 Республиканский семинар "Самоформирование. Теория и применение".– Вильнюс, 1987; 8 Всесоюзная конференция "Взаимодействие атомных частиц с твердым телом".– Минск, 1987; Всесоюзная конференция "Структура и электронные свойства границ зерен".– Воронеж, 1987; Всесоюзная конференция "Моделирование роста кристаллов".– Рига, 1987; 7 Всесоюзная конференция по микроэлектронике.– Тбилиси, 1987; Всесоюзное совещание "Пути совершенствования технологии материалов электронной техники".– Одесса, 1988; VIII Всесоюзная конференция по методам роста и анализа высокочистых веществ.– Горький, 1988; Twelfth European Crystallographic Meeting.– Moscow, 1989; 1st International Conference of Epitaxial Crystal Growth.– Budapest, 1990; Всесоюзный семинар "Физико–химические свойства многокомпонентных полупроводниковых систем. Эксперимент и моделирование." – Одесса–Новочеркасск, 1990; Международная конференция "Научно–технический прогресс в металлургии легких металлов".– Л., 1991; Конференция по электронным материалам. – Новосибирск, 1992; 8 Всесоюзная конференция по росту кристаллов. – Харьков, 1992; Материаловедение ВТСП/Межгосударственная конференция, Харьков, Украина, 1993; 1 Российская конференция по физике полупроводников, Нижний Новгород, 1993; 4 Всероссийское совещание "Физика и технология широкозонных полупроводников", Махачкала, 1993; International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, ICSCRM'93; Sixteenth Congress of the International Union of Crystallography, Beijing, China, 1993; International Conference of Silicon Carbide, III–Nitrides and Related Materials, 1997, Stockholm, Sweden; 4th International Conference on Intermolecular Interactions in Matter, Gdansk – Sobieszewo, 1997; III International Seminar on Silicon Carbide and Related Materials, 2000, Novgorod the Great; International Conference on SiC and Related Materials ICSCRM2001, Tsukuba, Japan, 2001; IV International Seminar on Silicon Carbide and Related Materials, 2002, Novgorod the Great; 14th European Conference on Diamond, Diamond–like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, 2003, Salzburg, Austria; V International Seminar on Silicon Carbide and Related Materials, 2004, Novgorod the Great; 14th International Conference on Crystal Growth ICCG–14, 2004, Grenoble, France; 15th International Conference on Crystal Growth ICCG–15, 2007, Salt Lake City, USA; VI Международный семинар "Карбид кремния и родственные материалы" ISSCRM–2009, Великий Новгород, 2009; 25 International

Conference on defects in semiconductors, St.-Petersburg, Russia, 2009; International Conference of Silicon Carbide and Related Materials, Nuremberg, 2009; Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи “Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто– и наноэлектроника”, 2009, Махачкала; 16th International Conference on Crystal Growth ICCG–14, 2010, Beijing, China, ECSCRM–2012, St.-Petersburg, Russia.

Автор также неоднократно докладывал результаты исследований на конференциях профессорско–преподавательского состава СПбГЭТУ–ЛЭТИ (1986–2011 гг).

Личный вклад автора. В представленных работах, опубликованных вместе с соавторами, личный вклад автора определяющий и состоял в постановке задач, разработке концептуальных подходов и непосредственном проведении экспериментальных исследований.

Концепция научного направления “Бикристаллография ростовых систем с неизоморфными компонентами” и используемые методические подходы и разработки развивались автором в ЛЭТИ им. В.И.Ульянова (Ленина), позже во ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН совместно с А.Н.Ефимовым, которому автор выражает свою признательность за многолетнее творческое сотрудничество.

Работы выполнены в 1986–1991 годах в ЛЭТИ имени В.И.Ульянова (Ленина), в 1991–2011 годах – в СПбГЭТУ и ФТИ имени А.Ф.Иоффе РАН.

Публикации. Материалы исследований, представленных в настоящей диссертации, опубликованы в 40 работах, в том числе 28 в реферируемых источниках, рекомендованных ВАК, 1 монография, 6 патентов и авторских свидетельств и 5 прочих источников. Список основных статей приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, девяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Объем диссертации составляет 365 страниц, включая 86 рисунков, 40 таблиц и список цитированной литературы из 400 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, определены ее цели и задачи исследования, обоснована актуальность и научная новизна, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Первая часть работы (главы 1–3) посвящена развитию общего теоретического подхода, который позволил бы получить существенную информацию о ростовой системе (закон срастания, закономерности возникающей дефектной структуры), при наличии симметричного и/или метрического рассогласования между компонентами.

В главе 1, которая является теоретическим обоснованием развиваемого подхода, рассмотрен симметричный аспект процесса роста в системах с множественным зарождением. Существующие научные подходы, рассматриваемые в параграфе 1.1, позволяют учесть симметричные аспекты роста (определить условия бездефектной коалесценции или, если таковая невозможна, классифицировать типы возникающих межзеренных (доменных) границ) в случае,

когда новая фаза отличается по симметрии от старой (пра-фаза) и, кроме того, ростовая система находится под анизотропным воздействием окружающей среды. В параграфе 1.2. формулируются общие принципы симметричного подхода к явлениям роста. В отличие от теории границ зерен, где нет прямой причинно-следственной связи между ориентациями двух зерен, при эпитаксии регулярная кристаллическая структура растущего слоя формируется на основе структурной информации, наследуемой исключительно от поверхности подложки. Именно эта причинно-следственная связь позволяет нам применить принцип Кюри (1894 г.) к эпитаксиальным ростовым процессам. По И.И.Шафрановскому, этот принцип подразделяется на четыре пункта, раскрывающих его с разных сторон [7, 8]:

1) симметричные условия сосуществования среды и происходящих в ней явлений (явление может существовать в среде с его характеристической симметрией или симметрией одной из надгрупп или подгрупп последней);

2) необходимость наличия диссимметрии (“диссимметрия творит явление”);

3) правило наложения (суперпозиции) элементов симметрии и диссимметрии среды и явления (в следствии сохраняются лишь общие для среды и явления элементы – принцип диссимметризации);

4) сохраняемость элементов симметрии и диссимметрии причин в порождаемых ими следствиях (элементы симметрии причин обнаруживаются в произведенных следствиях, диссимметрия следствия должна обнаруживаться в породивших его причинах – принцип симметризации).

Принцип симметризации Кюри может быть сформулирован очень просто, а именно следующим образом: симметрия причины сохраняется в симметрии следствия [9]. Применение принципа Кюри к двумерным точечным группам симметрии (ДТГС), определяющим симметрию контактирующих граней кристаллов слоя и подложки, позволяет сформулировать следующее утверждение: ДТГС поверхности подложки должна быть подгруппой ДТГС контактирующей поверхности слоя. Это утверждение существенно ограничивает как саму возможность монокристаллического роста, так и типы ожидаемых ориентационных соотношений. Если в каком-то частном случае ДТГС подложки не может быть подгруппой ДТГС слоя, какую бы ориентацию кристалла слоя мы не рассматривали, монокристаллический рост оказывается невозможен. Кроме того, если ДТГС подложки включает плоскости отражения, дополнительные ограничения накладываются также на азимутальные ориентационные соотношения.

В параграфе 1.3 дается общий подход, позволяющий описать полный набор доменов, образующихся при эпитаксии и синтаксии. Пусть имеется эпитаксиальная ростовая система, состоящая из подложки (затравки, матрицы основного кристалла) и эпитаксиального слоя (соответственно, растущего кристалла, включения), который, в свою очередь, состоит из двух энергетически вырожденных доменов (см. рисунок 1).

Связь базисов решеток слоя и подложки может быть представлена в виде линейной векторной функции:

$$F = Tx + \alpha \equiv \{T/\alpha\}, \quad (1)$$

где x – контравариантная координата, T – ортогональная часть преобразования, α – относительное смещение двух решеток относительно друг друга, то для контура, обозначенного стрелками, можно записать:

$$\{T_{LS}/\alpha_{LS}\} \{S/\alpha_S\} \{T_{SL}/\alpha_{SL}\} = \{\Psi/\alpha_\chi\}, \quad (2)$$

где $\{T_{LS}/\alpha_{LS}\}$ – линейная векторная функция для преобразования координат при переходе от базиса подложки к базису слоя, $\{T_{SL}/\alpha_{SL}\}$ – функция обратного преобразования, $\{S/\alpha_S\}$ – операция симметрии пространственной группы кристалла подложки (основного политипа), $\{\Psi/\alpha_\chi\}$ – обменная операция, связывающая базисы двух доменов слоя.

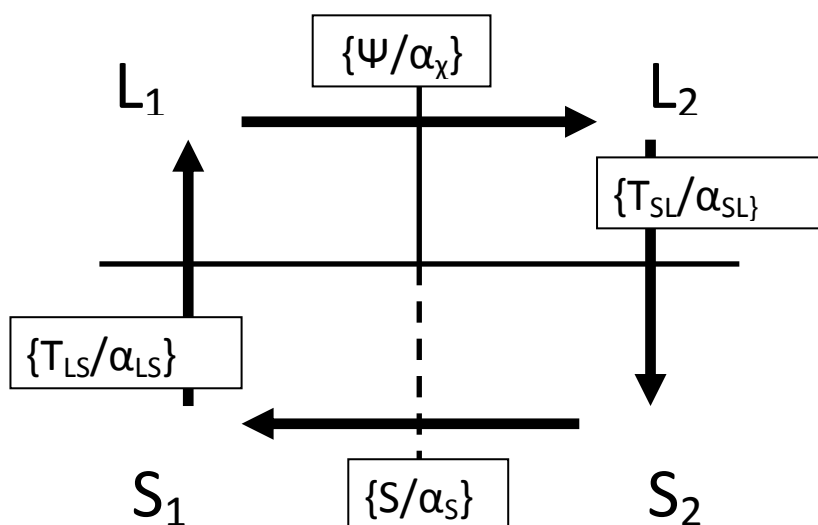


Рисунок 1. Связь базисов в эпитаксиальной системе. S_1, S_2 – базисы подложки (основного политипа), L_1, L_2 – базисы эпитаксиального слоя (политипного включения).

Так как вырожденные домены слоя могут быть охарактеризованы одним и тем же ориентационным соотношением, т.е. одной и той же функцией F (1), имеем

$$T_{SL} = T_{LS}^{-1} \text{ и } \alpha_{LS} = -T_{LS} \alpha_{SL} \quad (3)$$

и из выражения (2) получаем для элементов обменных операций:

$$\Psi = T_{SL}^{-1} S T_{SL} \quad (4)$$

$$\alpha_\chi = T_{SL}^{-1} [(S-I) \alpha_{SL} + \alpha_S] \quad (5)$$

где I – единичная матрица. Отсутствие любой из обменных операций в пространственной группе кристалла слоя означает возникновение доменов, базисы которых преобразуются друг в друга данной обменной операцией.

Параграф 1.4 посвящен последовательному анализу факторов, приводящих к возникновению тех или иных дефектов при росте на реальной грани кристалла. Здесь дается представление о макро- и микросимметрии грани, о микросимметрии идеальной грани и микросимметрии реальной грани кристалла (со ступенями), вводится понятие о “симморфных”

и “несимморфных” подложках (в соответствии с терминологией, принятой ранее в [10]). Представлены условия, позволяющие интерпретировать дефектную структуру, связанную с невозможностью наследования тех или иных операций симметрии, а также параметры, определяющие плотность таких дефектов. Если невозможность наследования макросимметрии приводит к нарушению монокристалличности слоя, то невозможность наследования трансляций даже при наличии точной двумерной (в плоскости роста) или трехмерной РСУ приводит к появлению дислокаций, плотность которых пропорциональна плотности нуклеации и/или плотности ступеней.

В параграфе 1.5 анализируется понятие *квасисимметрии грани общего положения*. В самом общем случае каноническое определение дальнего порядка как бесконечной совокупности кристаллографических точек, образующихся при действии данной трансляционной группы на кристаллографическую точку, оказывается неприемлемым. В плоскости может сохраняться двумерная или одномерная периодичность (при эпитаксии, соответственно, двумерная или одномерная РСУ), однако наиболее вероятен случай, когда плоскости нельзя поставить в соответствие даже одномерной периодичности (дальний порядок в смысле, определенном Шехтманом [11]). В этом случае использование концепции РСУ или невозможно, или потребует привлечения дополнительных гипотез – приближенное описание рациональной плоскостью, переограничение и т.д.

В параграфе 1.6 на основе литературных данных дано общее представление о механизме кластерной сборки в кристаллообразующих системах. В отличие от полиэдрической сборки, носящей условный характер, кластерная сборка, определяемая как геометрико-топологическая модель возникновения, отбора и эволюции субструктурных единиц, не только несет информацию о симметричных особенностях макрокристалла, но и позволяет вскрыть конкретный механизм сборки последнего.

Глава 2 диссертационной работы посвящена анализу закономерностей метрики бикристалла (подложка + слой) в самом общем случае, когда компоненты бикристалла обладают произвольной симметрией, а граница раздела (ГР) является гранью общего положения.

В параграфе 2.1 рассмотрены вопросы, связанные с адекватным описанием ориентационных соотношений в эпитаксиальных системах. Показано, что для эпитаксиальных систем с существенным метрическим и симметричным рассогласованием между слоем и подложкой классическое описание ориентационного соотношения (ОС) в виде набора попарно параллельных плоскостей приводит к большому числу неоднозначностей. Для их устранения предложено использовать, в рамках алгебры линейных операторов, матрицу R , связывающую как нормированные ко- и контравариантные индексы контактирующих кристаллов, так и их метрические тензоры вблизи границы раздела:

$$G_{(1)} = R^{(tr)} G_{(0)} R \quad (6),$$

где $G_{(1)}$, $G_{(0)}$ – метрические тензоры кристаллов слоя и подложки, соответственно.

Для использования концепции РСУ матрица ОС должна быть нормализована или – иначе – максимально приближена к единичной матрице I, посредством переопределения наборов базисных векторов сопрягаемых кристаллов и перехода к анализу сопряжения сопоставимых ячеек слоя и подложки. Рассмотрены общий алгоритм перехода к сопоставимым ячейкам, представлены критерии близости матрицы ОС к единичной. Для выбранной правой тройки базисных векторов для каждого из кристаллов должна быть рассмотрена группа перестановок базисных векторов, изоморфная энантиоморфной гемиздрии кубической сингонии (число таких преобразований 24).

В параграфе 2.2 обсуждаются вопросы, связанные с корректным описанием кристаллогеометрии эпитаксиальных систем (напряжения, деформации, плотность упругой энергии) в гетероструктурах с некубическими неизоморфными компонентами при произвольной ориентации границы раздела в рамках анизотропной инфинитезимальной теории упругости. Для упрощения основных выкладок при формулировке подхода и в расчетах используются кристаллографические системы координат сопрягаемых кристаллов, ковариантные компоненты метрических тензоров G_{ij} и деформаций ϵ_{ij} , контравариантные компоненты напряжений σ^{ij} и упругих модулей C^{pqij} .

В параграфе 2.2.2 рассмотрен случай однослойной гетероструктуры, когда последняя находится в псевдоморфном состоянии (без топологических дефектов, таких как дислокации, оборванные связи и т.д. на границе раздела), рассогласование решеточных параметров эпитаксиального слоя и подложки мало, а изгиб гетероструктуры пренебрежимо мал (что всегда выполняется для малых толщин слоя). Показано, что в случае произвольной ориентации ГР упругая деформация эпитаксиального слоя будет триклинной даже для кубического кристалла, а разориентация эпитаксиального слоя по отношению к подложке (то есть угол между $(H_1H_2H_3)$ –плоскостью слоя и одноименной плоскостью подложки) может быть представлена в виде:

$$\cos \varphi = (H_i G_{(1)}^{ij} R_j^k H_k) / ((H_m G_{(1)}^{mn} H_n) (H_p R_q^p G_{(1)}^{qr} R_r^s H_s))^{1/2} \quad (7).$$

В параграфе 2.2.3 подход, с использованием алгебры тензоров, обобщается на случай многослойной изогнутой гетероструктуры, когда упругие напряжения на ГР определяются или рассогласованием параметров решетки сопрягаемых кристаллов (псевдоморфное состояние ГР), или разницей в температурных коэффициентах линейного расширения (так называемые температурные напряжения). Если известны следующие параметры гетероструктуры: направление и величина максимального изгиба, три компонента (в общем случае) метрического тензора подложки на ее внешней границе, то упругое состояние гетероструктуры при наличии допущений, сделанных выше, задано однозначно. Показано, что линейные трансформации всех слоёв и матрицы ОС всех ГР могут быть получены из рекуррентных соотношений, связывающих попарно метрические тензоры соседних слоёв.

В параграфе 2.3 рассмотрена проблема создания геометрически согласованных гетерокомпозиций для случая, когда один или оба компонента системы не принадлежат к кубической сингонии. Как известно, для кубических материалов слоя и подложки для создания бездефектной по ГР гетерокомпозиции требуется совпадение двух чисел – параметров ячейки

слоя и подложки, что достигается либо подбором подходящего вещества подложки, либо регулированием параметра ячейки слоя путем использования твердых растворов. Показано, что при введении дополнительных степеней свободы – кристаллографической ориентации подложки – задача для некубических гетерокомпозиций может быть решена теми же методами, что и для кубических кристаллов. Условие отсутствия топологических дефектов на границе раздела может быть достигнуто при инвариантности произвольного вектора V , принадлежащего границе раздела:

$$(I - M)V = 0, \quad (8)$$

где M – линейное преобразование геометрического пространства на ГР, I – единичная матрица. Показано, что для плоской поверхности это условие эквивалентно равенству норм любых двух векторов с одинаковыми координатами:

$$h^i G_{(1)ij} h^j = h^k G_{(2)km} h^m, \quad (9)$$

где h – вектор, принадлежащий плоскости ГР, G – метрические тензоры сопрягаемых кристаллов. Решение уравнения (9) в общем случае описывает поверхность второго порядка в координатах h^1 , h^2 , h^3 , причем свойства такой поверхности, не зависящие от выбора системы координат, определяются инвариантами взаимного соотношения метрик. Рассмотрены частные случаи существования ГР как геометрического места точек, для которых уравнение (9) выполняется: точка или конус, действительная прямая, плоскость или две пересекающиеся плоскости. Вид решения уравнения (9) определяется конкретным соотношением параметров ячеек двух решеток, при этом ГР без топологических дефектов соответствует случаю действительной плоскости (0-плоскость по Боллману). Приведены выражения для определения индексов Миллера таких плоскостей. С использованием методов численного моделирования проанализирована частота встречаемости случаев, когда условия (9) для некубических компонентов могут быть удовлетворены путем регулирования состава двухкомпонентного твердого раствора (например, существование изоморфных рядов с возможностью замещения большим числом химических элементов в различных позициях). В качестве целевой функции (так называемое “несоответствие”) при подборе составов и ориентаций границ раздела при проектировании гетерокомпозиций, включающих в себя некубические или неизоморфные компоненты, предложено использовать выражение вида

$$F = (E_1/E_0)^{0.5}, \quad (10)$$

где E_1 – упругая энергия эпитаксиального слоя, E_0 – нормирующий коэффициент, равный упругой энергии “модельного” эпитаксиального слоя кубического вещества на кубической же подложке при несоответствии решеток в 1%, в предположении одинаковости толщины и упругих констант реального и модельного слоев.

В параграфе 2.4 проведено рассмотрение методики экспериментального определения кристаллогеометрических параметров эпитаксиальной системы, по данным рентгеновского дифракционного анализа: определение метрических тензоров кристаллов, индексов ГР,

соответствующих направлений в ГР и матрицы ОС R. Показано, что при выполнении ряда условий (принадлежность кристалла слоя к высшей или средним сингониям, достоверность величин упругих модулей) при использовании для эпитаксиального роста грани общего положения метрический тензор недеформированного кристалла слоя может быть вычислен непосредственно из экспериментальных данных. В заключительной части параграфа особое внимание уделено применению полихроматического метода Лауэ для определения ориентаций кристаллов и ориентационных соотношений эпитаксиальных структур в режиме диалога с компьютером. В частности, подробно рассмотрены алгоритмы оригинального программного продукта, позволяющего проводить построение и перестроение (компьютерную доводку) картин Лауэ. Один из программных блоков, осуществляющий генерацию узлов обратной решётки и расчёт структурных амплитуд произвольного кристалла любой симметрии, был с успехом использован при моделировании и анализе дефектов упаковки в структуре карбида кремния во второй части настоящей работы.

Следующая глава (глава 3) посвящена иллюстрации эффективности развитого теоретического подхода (главы 1 и 2) для реальных ростовых систем.

В параграфах 3.1–3.3 проведен сравнительный анализ влияния симметричного и метрического факторов на характеристики эпитаксиальных композиций с неизоморфными компонентами, на основе исследования широко распространенных эпитаксиальных систем – нитриды A^3B^5 на сапфире, кремний на сапфире, A^3B^5 на шпинели, нитрид галлия на шпинели.

В параграфе 3.4, на примере модельной системы GaN на $LiGaO_2$ подробно рассмотрены методические особенности диагностики, с использованием рентгеновских дифракционных методов, тонких монокристаллических слоёв на неизоморфных подложках для случая низкосимметричных кристаллов и несингулярных ГР.

В параграфе 3.5, в качестве одного из примеров, иллюстрирующих эффективность предложенных в главах 1 и 2 подходов, рассмотрена задача, имеющая важное практическое значение – эпитаксия высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) $YBaCuO$ на родственных ВТСП фазах, основанных на структуре перовскита.

В параграфе 3.6 анализируются экспериментальные данные по взаимным угловым разориентациям решеток кристаллов в эпитаксиальных системах при использовании грани общего положения подложки. Совпадение расчетных значений с экспериментом для систем с малым рассогласованием решеток и малой толщиной слоев (псевдоморфное состояние) иллюстрирует предсказательную силу подхода, развитого в главе 2.

Вторая часть работы (главы 4–9) посвящена исследованиям закономерностей роста и образования дефектов кристаллов карбида кремния политипа 4Н в сублимационной системе, полученных методом ЛЭТИ.

В главе 4 проведен анализ современного состояния исследований дефектной структуры кристаллов карбида кремния. В обзоре, выполненном в основном по зарубежным источникам за последние 10–15 лет, систематизированы современные представления об основных группах дефектов, наблюдаемых в кристаллах карбида кремния. В параграфе 4.1, представляющем собой вводную часть, на основе сравнительного анализа с рядом материалов обосновывается

актуальность карбида как базового материала экстремальной электроники. Здесь же рассматриваются вопросы, связанные с кристаллической структурой карбида кремния, с учетом склонности этого материала к образованию политипов, его пространственной симметрии, основные системы нотации политипов карбида, основные методы роста монокристаллов карбида кремния. В параграфах 4.2–4.7 последовательно анализируются основные группы дефектов в карбиде кремния – дислокационная структура (4.2), микропоры (4.3), малоугловые доменные границы (4.4), дефекты упаковки (4.5), политипные включения (4.6), морфологические дефекты (4.7). Затрагиваются наиболее актуальные вопросы технологии карбида, такие как методы анализа дислокационной структуры, конверсия дислокаций в карбиде кремния, виды базисных дислокаций в эпитаксиальных структурах, дислокационная структура совершенного слитка, механизмы возникновения и заполнения микропор, типы малоугловых доменных границ, виды ростовых дефектов упаковки в слитках и эпитаксиальных структурах, дефекты упаковки в рpn-диодах и сильно легированных слоях карбида, методы стабилизации выращиваемого политипа, контролируемая смена политипа в процессе роста и многие другие.

Пятая глава посвящена влиянию политипных включений на дефектную структуру выращиваемых слитков карбида кремния. В параграфе 5.1 проанализировано всё многообразие ростовых доменов, возникающих при синтаксическом срастании политипов карбида кремния. В соответствии с теоретическим подходом, представленном в главе 1, приведён алгоритм поиска доменной структуры, возникающей в растущем монокристалле при появлении синтаксических включений, проанализированы реально наблюдавшиеся кристаллические сrostки. В частности, для эпитаксиального срастания различных политипов по плоскости (0001) карбида кремния на границе раздела политипов существует решетка совпадающих узлов (PCY) с обратной плотностью совпадающих узлов $\Sigma = 1$. В этом случае относительное смещение решеток конкурирующих кристаллов отсутствует и, с учетом (5)

$$\alpha_{\chi} = T_{SL}^{-1} \alpha_S . \quad (11)$$

В качестве основного политипа рассматриваются два политипа карбида (4Н и 6Н), для которых достигнут устойчивый монополитипный рост при использовании метода ЛЭТИ, как наиболее часто встречающиеся включения – 6Н, 4Н, 15R, 3С. Кроме того, для общности рассмотрен достаточно редкий политип 2Н, который обычно не встречается в слитках, но может быть синтезирован низкотемпературными методами. Анализ выполнен для основных используемых граней затравки – базисной ориентации (0001), а также (10 $\bar{1}$ 0) и (11 $\bar{2}$ 0) .

Показано, что включения ромбоэдрического политипа 15R в матрицы гексагональных политипов 6Н и 4Н на всех ориентациях затравок должно приводить к появлению большого числа антифазных доменов. В свою очередь, в растущем включении политипа 15R появляются, наряду с антифазными доменами, поворотные (60-градусные) двойники, приводящие к нарушению монокристалличности политипа 15R. Наличие таких двойников подтверждает полицентричность возникновения синтаксических включений в кристаллах и позволяет сделать ряд важных заключений о природе политипизма. Отмечается, что для выращивания слоев политипа 2Н, не только

монокристаллических, но и свободных от антифазных доменов, можно рекомендовать к использованию подложки политипа 6Н любой ориентации или 4Н ориентации ($10\bar{1}0$).

Разнообразие дислокационной структуры, возникающей после исчезновения политипного включения, определяется набором вариантов срастания независимо возникших островков основного политипа со смещенной последовательностью слоев. В таблице 1 представлено количество возможных типов двойных и тройных доменных границ для важного экспериментального случая – роста политипов 6Н и 4Н на базисной плоскости при наличии включений 6Н (4Н) и 15R.

В зависимости от вида смещения последовательности следует ожидать появления частичных дислокаций Шокли (вектор Бюргера в базисной плоскости) и/или частичных дислокаций Франка (вектор Бюргера вдоль оси с монокристалла). Теоретически предсказан и экспериментально подтвержден тот факт, что синтаксия политипов 6Н и 4Н (случай, часто наблюдающийся при росте на (0001)С-границы затравки) приводит лишь к небольшому числу дислокационных конфигураций Франка (см. табл. 1) и не связана с фатальным ухудшением структуры слитка (в частности, доля бездефектного срастания соседних островков для политипа 4Н составляет 25%, для политипа 6Н – около 17%). В то же время появление включений 15R-политипа ведёт к существенному увеличению возможных вариантов срастания, из которых лишь относительно небольшая часть соответствует дислокациям Франка.

Таблица 1. Количество типов двойных и тройных границ

Основной политип	Включение	Количество типов двойных границ для основного политипа	Количество типов тройных границ для основного политипа
4Н	6Н	2	1
6Н	4Н	3	4
6Н	15R	7	29
4Н	15R	5	12

В параграфе 5.2 представлены экспериментальные результаты исследований политипных включений 15R в слитках карбида кремния политипа 4Н на ориентации затравки (0001). Скорость роста и кривизна фронта роста слитка – основные факторы, определяющие стабильность воспроизведения политипа 4Н, свободного от 15R включений, в слитках, выращиваемых модифицированным методом Лели. Экспериментально установлено, что последовательное возникновение и исчезновение включений 15R инициирует после себя стабильно высокую плотность микропор и прорастающих дислокаций в слитках, по механизму, рассмотренному выше. Установлено, что конкретные особенности возникающего

дислокационного ансамбля определяются целым набором факторов, в частности, геометрией включений, формой фронта роста слитка, пересыщением в системе и пр.

Развитый выше подход позволяет достаточно полно интерпретировать все имеющиеся экспериментальные данные: взаимосвязь политипных включений и плотности микропор и дислокаций, поликристаллический характер 15R включений, относительное влияние включений различного политипного состава (6H, 15R) на структурное совершенство слитков.

В главе 6 рассмотрены аспекты дислокационной структуры выращенных слитков. Особенности дислокационной структуры слитков карбида кремния политипа 4H с ориентацией (0001) с отклонением от точного реза (0001) в направлении $[11\bar{2}0]$ были исследованы методом оптической микроскопии, после селективного травления в расплаве KOH, рентгеновского дифрактометрического и топографического анализа. На поверхности пластин выявлены две системы линейных особенностей, соответствующих пространственному перераспределению и макроскопическому выстраиванию прорастающих дислокаций, возникших в процессе роста слитка и его последующего охлаждения.

Первая система линий развернута перпендикулярно азимуту отклонения $[11\bar{2}0]$ плоскости затравки от истинной плоскости (0001), представляя собой семейство взаимно параллельных субграниц, выстроенных вдоль направления $[1\bar{1}00]$. При использовании затравок с точной (0001) ориентацией рассматриваемые границы в слитке образуют нерегулярную конфигурацию – так называемую фрагментарную структуру из трех типов симметрично эквивалентных границ вдоль $\{10\bar{1}0\}$ с доменами неправильной формы. Отклонение ориентации слитка от кристаллографической плоскости приводит к подавлению кристаллографически эквивалентных систем субграниц вдоль $[10\bar{1}0]$ и $[01\bar{1}0]$, которые наблюдаются спорадически, при высокой локальной концентрации напряжений на отдельных участках слитков. Тип доменных границ (граница наклона – двух видов, граница кручения) был определен рентгеновским дифрактометрическим методом, по форме кривых дифракционного отражения (ω -сканирование, для симметричного рефлекса 0008 в двух различных азимутальных направлениях и асимметричных рефлексов семейства $10\bar{1}7$). Профили дифракционных кривых в основном содержат один симметричный максимум с полушириной $\omega = 10\text{--}25''$, в периферических и дефектных областях наблюдается блочная структура – границы наклона, образованные разворотом доменов при повороте вокруг оси $[0001]$, с взаимной угловой разориентацией до $1'$. Вторая система линий – наблюдаемые в кристаллах линии и полосы скольжения, вытянутые вдоль азимута отклонения $[11\bar{2}0]$, соответствуют вторичной системе скольжения прорастающих дислокаций $a/3\langle 11\bar{2}0 \rangle \{\bar{1}100\}$ для кристаллов с гексагональной плотнейшей упаковкой.

Отметим, что представленный механизм релаксации доминировал для слитков данной ориентации в широком диапазоне технологических параметров. В пределах полос скольжения отмечено образование тонкой структуры микрополигонизации, с появлением микроблоков, разориентированных на 10–15 угл.секунд друг относительно друга.

Проанализированы особенности дефектной структуры в зависимости от диаметра слитка и специфики процесса роста (см. таблицу 2, рисунок 2). Интенсивное разрачивание кристаллов приводит к увеличению плотности дислокаций, главным образом за счет прорастающих краевых дислокаций, оформлению периферийных малоугловых границ и укрупнению доменной структуры (до 50–100 мкм в направлении $[11\bar{2}0]$).

Таблица 2. Типовые параметры пластин карбида кремния

Диаметр пластины, мм	Рефлекс, НКП	Типовые полуширины FWHM, ω -скан, угл.сек	Плотность прорастающих дислокаций, см^{-2}	Плотность базисных дислокаций, см^{-2}
35	0008	9–15	10^3 – $5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^2$ – 10^3
	$10\bar{1}7$	10–18		
55	0008	9–19	$5 \cdot 10^3$ – 10^4	10^3
	$10\bar{1}7$	10–20		
76	0008	10–25	10^4	10^3
	$10\bar{1}7$	10–25		

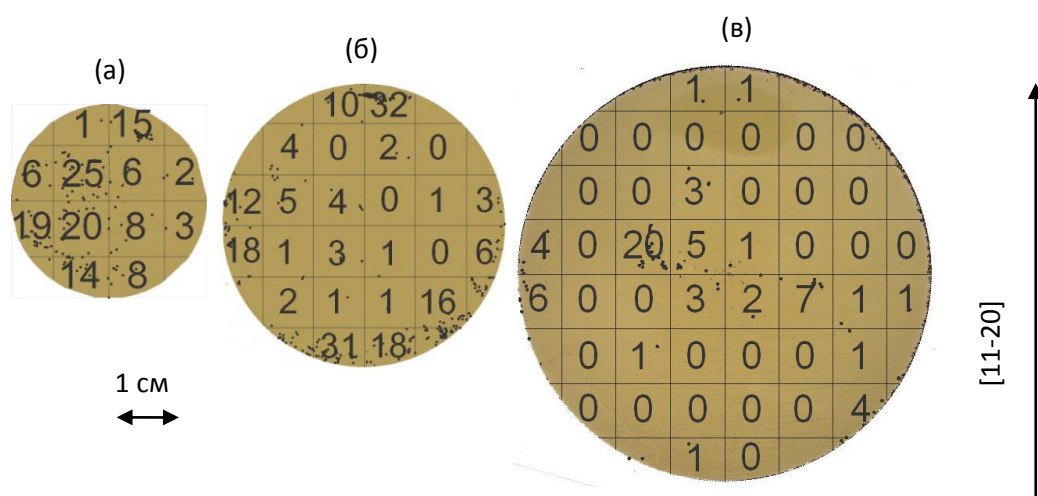


Рисунок 2. Типовые карты распределения микропор по поверхности образцов: (а) 35 мм в диаметре; (б) 55 мм, (в) 76 мм.

Плотность микропор не коррелирует с такими параметрами, как плотность дислокаций и значения полуширин дифракционных кривых, что свидетельствует о различных механизмах образования двух групп прорастающих дефектов.

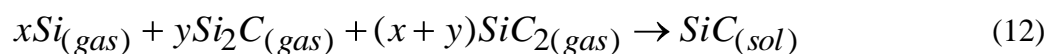
Глава 7 посвящена анализу причин, приводящих к появлению включений углерода в растущем слитке (так называемая графитизация слитка).

В параграфе 7.1 рассмотрены технологические особенности метода роста, приводящие к загрязнению растущих слоев углеродом, а также используемые методы анализа. В параграфе 7.2 детализируются аспекты, связанные с взаимодействием графитовой арматуры с реакционной газовой фазой. Коррозия частей арматуры, прилегающих к затравке, наблюдалась визуально, включения мелкодисперсного углерода в растущий слиток зарегистрированы методами рентгеноструктурного анализа, дифракции отражённых электронов и искровой масс-спектрометрии. Воспроизводимые зависимости появления второй фазы (мелкодисперсного углерода) от основных параметров процесса (давление, температура, градиент температуры) отсутствуют, спорадические включения углерода в растущий слиток имеют место обычно либо на ранних стадиях роста, либо в конце процесса при сильном износе источника карбида кремния ($> 50\%$) и малом расстоянии (< 20 мм) “затравка - источник”.

Параграф 7.3 посвящен теоретическому исследованию возможных источников графитизации слитка в условиях диффузионно-лимитированного массопереноса. Используемые коэффициенты диффузии основных кремнийсодержащих агентов (Si , Si_2C и SiC_2) и газ-носителя (Ar) рассчитаны в рамках кинетической теории газов по формуле Энскога–Чепмена.

Вероятность начальной графитизации затравки (в процессе нагрева и выдержки затравки перед началом роста, при наличии обратного концентрационного градиента) была исследована численно при помощи моделирования одномерного диффузионного массопереноса в ячейке роста в зазоре между источником и затравкой в изменяющемся во времени температурном поле. Изменение температуры вызывает изменение коэффициентов диффузии, а также приводит к увеличению равновесных концентраций газовых реагентов над порошкообразным источником и затравкой. Температуру в зазоре увеличивали линейно, сохраняя постоянным температурный градиент. Влиянием термодиффузии пренебрегали. В целом возможность начальной графитизации следует признать маловероятной, учитывая, что естественный масштаб времени процесса диффузии (из диффузионного критерия гомохронности) для температур выше $1000^\circ C$ крайне мал (доли секунды).

В случае многокомпонентной диффузии для основных газообразных молекулярных форм $Si_{(gas)}$, $Si_2C_{(gas)}$, $SiC_{2(gas)}$, когда стехиометрическое уравнение осаждения $SiC_{(sol)}$ может быть записано в виде:



должно выполняться условие стехиометрии диффузионных потоков:

$$\frac{D_{Si}^{2/3} \Delta p_{Si}}{x} = \frac{D_{Si_2C}^{2/3} \Delta p_{Si_2C}}{y} = \frac{D_{SiC_2}^{2/3} \Delta p_{SiC_2}}{x+y}, \quad (13)$$

где D – коэффициент диффузии, Δp – пересыщение по данному реагенту. В реальности условие (13) не выполняется, на поверхности роста происходит накопление кремнийсодержащих агентов, в зависимости от стехиометрии реакции (12) – элементарного кремния или Si_2C , которые могут вступать в реакцию с графитовой арматурой.

В параграфе 7.4 рассмотрены кинетические аспекты процесса осаждения. Экспериментально установлено, что увеличение потерь материала из ячейки приводит к некоторому возрастанию скорости роста карбида кремния, то есть в ряде случаев гетерогенная реакция синтеза карбида кремния характеризуется отрицательным эффективным порядком по основным компонентам, в первую очередь, по кремнию. Такой результат, необъяснимый в рамках модели диффузионно лимитированного роста карбида кремния, интерпретируется при учете кинетических особенностей для случая, когда скорость процесса лимитируется медленной активированной адсорбцией. Отмечается, что вне зависимости от лимитирующей стадии процесса, есть веские основания предполагать, что на поверхности роста имеется большой избыток по кремнию, и механизм графитизации не связан напрямую с недостатком кремния.

В параграфе 7.5 выполнен анализ взаимодействия газового потока с неизотермичными стенками тигля, в рамках квазиравновесного приближения. Показано, что взаимодействие, наблюдаемое экспериментально, может приводить к перераспределению долей агентов в объеме газовой фазы.

Параграф 7.6 посвящен графитизации (или иначе – обуглероживанию) источника в процессе роста. На основе собственных экспериментальных данных показано, что обуглероживание источника в процессе роста не связано с потерями кремния из ростовой ячейки. Кроме того, небольшие количества кремния, уходящего из ячейки, делают бесполезным использование дополнительного источника элементарного кремния в ячейке или применение танталового тигля для “удержания” уходящего кремния.

В параграфе 7.7 рассмотрен наиболее вероятный механизм возникновения углеродных включений в слитке. Части графитовой арматуры, подвергшиеся коррозии, и обуглероженный источник в процессе роста являются основными источниками мелкодисперсного углерода в объеме ростовой ячейки. Частицы углерода в газе подвергаются взаимному действию трёх главных сил, а именно: силе гравитации, силе захвата потоком газа и термофоретической силе (последние две направлены к фронту роста слитка). Анализ равновесия сил для реальных параметров системы (температура, градиент температуры, давление в камере роста и т.д.) позволил оценить диаметр частицы витания в газовой фазе, то есть провести оценки максимального возможного диаметра сферических углеродных включений в слитке.

Показано, что влияния только термофоретической силы достаточно для инъекции в слиток частиц углерода диаметром до десятка микрометров, что соответствует реально наблюдаемым включениям в слитках. В то же время в большинстве случаев влияние силы

захвата на частицу превалирует, влияние термофоретической силы становится существенным только при сравнительно малых температурах ($T \leq 2300$ К), высоких давлениях и больших градиентах, то есть в условиях, когда адвективный поток подавлен. Радиус частицы обычно возрастает пропорционально потоку, до сотен микрометров при $T = 2500$ К. Показано, что увеличение общего давления снижает радиус частиц витания, но – к сожалению – симбатно со скоростью роста. Анализируются возможные пути достижения коммерчески приемлемых скоростей роста (≈ 0.5 – 1 мм/час или даже выше) без инъекции значительных количеств углерода в слиток – за счёт понижения общего давления в ростовой камере, за счет увеличения осевого градиента или посредством конструктивных изменений геометрии системы.

В главе 8 анализируются аспекты роста карбида кремния на гранях затравки, отличных от базисной ориентации. В параграфе 8.1. рассмотрены вопросы корректной индексации граней и направлений общего положения в гексагональных кристаллах карбида кремния с использованием индексов Миллера и индексов Бравэ, позволяющей избежать ошибок, которыми изобилует литература по карбиду кремния.

В параграфе 8.2 рассмотрены особенности технологической реализации процесса роста карбида кремния политипа 4Н на неполярной грани ($10\bar{1}0$) затравки того же политипа. При относительно невысоких скоростях роста ($< 0,6$ мм/час) были выращены политипно однородные слитки с диаметром до 60 мм. Более высокие скорости приводили к многочисленным сбоям механизма наследования структурной информации и появлению политипных ($15R$, $6H$) включений. Анализ механизмов генерации структурных дефектов, выполненный методами оптической микроскопии, избирательного химического травления и рентгеновской топографии срезов слитка, позволил установить практически полное отсутствие микропор и воспроизводимости дефектов упаковки, количество которых имеет тенденцию к увеличению. Установлено, что вновь генерируемые дефекты упаковки не приводят к значительным дисторсиям или появлениям малоугловых границ. Величины полуширин рентгеновских кривых качания практически не изменялись при сканировании по объему слитков и составляли величины порядка 18–30 угл.секунд как для симметричных, так и для асимметричных отражений. Характер дефектов упаковки, определенный методами рентгеновской дифракции (по изменению интенсивности групп рефлексов) и просвечивающей микроскопии высокого разрешения, соответствует внутреннему дефекту по Франку (формульный тип (5,2) в нотации Жданова).

Параграф 8.3 посвящен интерпретации RAF-метода [6], упомянутого выше. В отличие от основоположников метода нами для последовательных стадий роста использовались только грани $\{10\bar{1}0\}$, что позволило избежать переограничения ростовой грани на ранних стадиях роста (появления пирамидальных фасеток, ограненных по плоскостям $\{10\bar{1}0\}$). В качестве исходных пластин для проведения модифицированного RAF-процесса использовались двухдюймовые затравки карбида кремния ориентации (0001) с плотностью микропор 200 – 1000 см $^{-2}$ и со

значительными макронапряжениями, которые в свою очередь приводили к значительным разориентациям отдельных областей образца (до градуса) и образованию большого количества малоугловых периферийных границ. Показано, что в качестве затравок для первой стадии процесса роста (в направлении $[000\bar{1}]C$) могут быть использованы только центральные части пластин, с относительно однородной структурой, а периферические части пластин, содержащие многочисленные сильно разориентированные области, должны быть удалены.

Анализ дефектов, проведенный с использованием метода оптической микроскопии и рентгеновской топографии для целого ряда пластин, позволяет определить основные структурные параметры материала, оптимизированного в результате многостадийного процесса выращивания: плотность микропор $20 - 40 \text{ см}^{-2}$, наклонных дислокаций $10 - 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ и базисных дислокаций $5 \cdot 10^3 - 10^4 \text{ см}^{-2}$. Малоугловые границы, характерные для периферических областей исходных кристаллов, практически отсутствуют. Дифрактометрические исследования также зарегистрировали достаточно высокое структурное совершенство полученных образцов: полуширины рентгеновских кривых отражения стабильны при перемещении по поверхности образцов и составляют величину порядка 15–20 угловых секунд (0004, ω -скан, $\text{Cu K}\alpha$ – излучение).

Нежелательным промежуточным результатом реализованного многоступенчатого процесса роста является значительное (до 70%) уменьшение площади используемых затравок. Повторное разращивание полученных затравок до коммерчески приемлемых размеров (до 2 дюймов в диаметре) приводит лишь к незначительному ухудшению дефектной структуры во вновь генерируемых периферических областях слитка. Получены качественные образцы пластин карбида кремния политипа 4Н (2 дюйма и более в диаметре), характеризующиеся плотностью микропор $5 - 40 \text{ см}^{-2}$ и базисных дислокаций $10^3 - 10^4 \text{ см}^{-2}$.

Глава 9 посвящена теоретическим и практическим аспектам оптимизации процесса роста карбида кремния в сублимационной системе, которые имеют решающее значение для получения слитков высокого структурного совершенства, а именно: (а) инициализация процесса кристаллического роста, (б) обеспечение однородного теплового контакта на границе раздела “затравка – держатель”, (в) техническая реализация подавления процессов инжекции частиц графита в растущий слиток и, наконец, (г) вопросы обеспечения политипной однородности растущего материала в процессе роста.

В параграфе 9.1. рассмотрены особенности технологического процесса роста методом сублимации в интерпретации Лаборатории широкозонных полупроводников СПбГЭТУ (метод ЛЭТИ).

В параграфе 9.2 отмечается, что характер начальных стадий роста карбида кремния в используемой системе равно как и структурные характеристики переходного слоя “затравка - слиток” во многом определяется иницирующей откачкой – стадией процесса, когда давление в камере роста уменьшается до величин, достаточных для обеспечения массопереноса между источником и затравкой. Анализ расчетных данных позволяет утверждать, что во время откачки газовой смеси (Si ,

Si₂C, SiC₂ и Ar) из ростовой ячейки через пористую графитовую перегородку (стенку ростовой ячейки) из мелкодисперсного графита (диаметр поры 2–5 мкм) реализуется промежуточный (на ранней стадии откачки, критерий Кнудсена $Kn \sim 1$) и молекулярный ($Kn < 1$) режимы течения. В молекулярных условиях течение газовой смеси через пористую перегородку сводится к независимому движению молекул газа по капиллярам, причем:

$$G \sim (1/M)^{1/2}, \quad (14)$$

где G – проводимость капилляра, M – молекулярная масса газа. Быстрое инициирование роста в таких условиях сопровождается эффектом разделения газовой смеси при откачке в молекулярном или промежуточном режимах, приводящим к изменению соотношения Si/C в объеме газовой фазы. Указанный эффект может быть ответственен за возникновение политипных нестабильностей в переходной области “затравка - слиток”;

Границу раздела “4Н затравка – 4Н слиток” без политипных включений удалось сформировать при относительно невысоких скоростях откачки (300 Торр за время более 30 минут).

В параграфе 9.3 исследуются вопросы, связанные с возможностью создания исключительно однородного теплового контакта в системе “затравка - держатель” и его влиянием на структурное совершенство слитка. Использование материалов и покрытий с различной степенью черноты не только позволяет эффективно варьировать возникающие в системе градиенты, но и создает проблемы для реализации однородного теплового контакта в системе “затравка – держатель”.

Неоднородный тепловой контакт в системе “затравка – держатель” приводит к локальным флуктуациям температуры по поверхности затравки. Возникающий нерегулируемый поперечный массоперенос приводит к локальным флуктуациям скорости роста, вплоть до локального “прогорания” затравки, и может рассматриваться как основной источник дефектов в растущих кристаллах. В частности, в результате взаимодействия растущего монокристалла с поликристаллическим включением на месте “прогорания” образуется купированная сильно дефектная область со стабильно высокой плотностью микропор, возникших по классическому механизму Dudley et al.[12]. Область состоит из большого числа блоков, разориентированных друг относительно друга на угол 1 – 4°.

Показано, что при типовых условиях роста плотность упругой энергии в слитке вследствие существования градиентных напряжений, для реально используемых градиентов (< 20 К/см) относительно невелика и несопоставима с величинами, возникающими в слитке вследствие разности температурных коэффициентов линейного расширения затравки и графитового держателя. Реализован способ фиксации затравочного кристалла на держателе, позволивший снизить на два порядка возникающие в слитке механические напряжения. Представлена методика визуального наблюдения возникающих доменных границ в пластинах карбида кремния для оценки особенностей напряженного состояния слитка.

Параграф 9.4 посвящен вопросам влияния включений углерода на дефектную структуру слитка и технической реализации подавления процесса инжекции углеродных частиц в растущий слиток. Заращение графитовой частицы растущим слитком с некоторой вероятностью может приводить к возникновению винтовых прорастающих дислокаций, в том числе с полым ядром, по механизму, представленному в [12]. Указанный механизм представляется основным механизмом возникновения микропор в объеме слитков карбида кремния. Образующиеся микропоры как правило не приводят к макроискажениям решетки и могут не взаимодействовать с системой малоугловых границ, даже при развитой доменной структуре материала, но являются эффективными стопорами для движения элементарных протяженных дефектов и быстро “обрастают” дислокациями. Для подавления захвата макрочастиц углерода из газовой фазы растущим кристаллом SiC была реализована схема процесса роста, позволяющая минимизировать возникающие в ростовой ячейке температурные градиенты и изменить траекторию углеродных частиц витания, без снижения скорости роста.

В параграфе 9.5 обсуждаются результаты экспериментальных и теоретических исследований, направленных на обеспечение политипной однородности и предотвращение паразитных политипных включений в слитках политипа 4Н. Методика подавления политипных включений должна основываться на достоверной концепции политипизма в карбиде кремния, которой в настоящее время не существует. Интерпретация наиболее распространенных политипных модификаций карбида, на основе модифицированной кластерной концепции Рамсдела и Кона [2], с учетом пространственного строения элементарного кластера, была осуществлена с использованием алгоритма одномерной кластерной сборки политипной цепи из димеров (Si_2C_2) и тримеров (Si_3C_3). Таким образом были получены цепи следующей симметрии: 2Н, 3С, 4Н и 2Н, 3С, 6Н, 9R (для цепей из димеров и тримеров, соответственно).

Для интерпретации политипа 15R рассматривали конкурентный рост политипов 4Н и 6Н, в рамках кинетического приближения. Для сравнительно невысоких пересыщений развиваемая модель позволяет выделить два сценария роста слитка – сростка (в обозначениях Жданова):

- (а) 222222223222222232222 – рост политипа 4Н, с редкими включениями тримера;
- (б) 222223333333333222222 – рост политипного синтаксического сростка, состоящего из больших, последовательно сменяющих друг друга блоков политипов 4Н и 6Н.

В рамках кинетического приближения показано, что структура политипа 15R со статистическим разупорядочением может быть сформирована как “сополимер” политипов 4Н и 6Н в модельном случае, когда рост одного из политипов (допустим, 4Н) блокируется кинетическими ограничениями, рост второго политипа (6Н) – отсутствием “строительного материала”, то есть малой концентрацией тримеров. Рост идеально упорядоченной структуры 15R более вероятен при образовании в газовой фазе промежуточного комплекса 32, который участвует в процессе роста как единая кинетическая единица. В синтаксическом сростке политипов 4Н и 6Н на поверхности возможно образование ступеней, повторяющих мотив политипа 15R и способствующих его образованию.

Основные выводы

1. Представленный теоретический подход позволяет утверждать, что для большинства актуальных ростовых систем, содержащих неизоморфные или некубические компоненты (синтаксия политипов карбида кремния, нитриды A^3B^5 на сапфире, кремний на сапфире, A^3B^5 на шпинели, GaN на шпинели, GaN на $LiGaO_2$ и др.) существенная априорная информация о возможности монокристаллического роста, типе ориентационного соотношения и дефектной структуре эпитаксиального слоя может быть получена из соображений симметрии, на основе анализа принципа симметризации Кюри. Критерий метрического несоответствия (существование решетки совпадающих узлов РСУ на границе раздела ГР) не является необходимым для монокристаллического роста в таких системах.

2. Предложенный алгоритм расчета равновесной геометрии псевдоморфной гетероэпитаксиальной системы с некубическими компонентами при произвольной ориентации ГР позволяет адекватно описать состояние системы, эффекты триклинной дисторсии и разориентации кристаллов гетероэпитаксиальной пары, причем без привлечения концепции РСУ. Алгоритм может быть обобщен, с использованием формализма тензорной алгебры, метрических тензоров и матриц ОС, на случай многослойных гетероструктур, в том числе с неплоскими разветвляемыми ГР, с граничными условиями, соответствующими псевдоморфному состоянию или температурным напряжениям.

3. Для гетерокомпозиций с некубическими и неизоморфными компонентами обоснована возможность создания геометрически согласованного сопряжения структур (без пограничных топологических дефектов). При изменении кристаллографической ориентации подложки задача минимизации упругих напряжений может быть решена теми же методами, что и для кубических кристаллов.

4. В слитках карбида кремния политипов 4Н и 6Н последовательное появление и вытеснение основных политипных включений (15R, 4Н, 6Н, 3С) приводит, в условиях полицентричной нуклеации, к возникновению и развитию доменной структуры (до 18 и 12 антифазных доменов в матрицах политипов 6Н и 4Н, соответственно). Срастание эпитаксиальных доменов ведет к появлению строго определенного набора двойных и тройных доменных границ, инициируя возникновение “кустов” прорастающих дислокаций. Разработанный подход позволяет интерпретировать имеющиеся экспериментальные данные: взаимосвязь политипных включений и плотности микропор и дислокаций, поликристаллический характер 15R включений, более выраженное негативное влияние включений 15R, нежели 6Н, на структурное совершенство слитков карбида кремния политипа 4Н.

5. Установлено, что основным механизмом релаксации упругих напряжений и деградации структуры в выращенных слитках с ориентацией (0001) является скольжение в основной системе скольжения для кристаллов с ГПУ – $a/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle \{ \bar{1}100 \}$, причем для кристаллов, выращенных на отклоненной грани, наблюдается так называемое “ламинарное” течение по Коттрелу, когда в кристалле присутствует одна превалирующая система скольжения – вдоль направления фронта роста слоя. Указанный механизм имеет место на этапе охлаждения слитков и вызывается упругой энергией, накопленной слитком вследствие жесткой фиксации в системе “слиток – держатель

слитка” в процессе роста. Выявленная блочная структура соответствует границам наклона и связана с поворотом ростовых доменов относительно оси [0001] на угол 10–20’.

6. Появление углеродных включений в слитках карбида кремния не связано с недостатком кремния в ростовой ячейке. Напротив, иницирующим фактором загрязнения слитков, выращенных при 2000–2100°C, включениями углерода является избыток кремнийсодержащих агентов вблизи фронта роста, приводящий к коррозии графитовой арматуры. Основным механизмом возникновения включений углерода является образование мелкодисперсного графита в ростовой ячейке вследствие как коррозии элементов графитовой арматуры, так и обуглероживания источника, с последующей инъекцией частиц в растущий слиток под действием сил термофореза и силы захвата стефановским потоком. Расчетный размер углеродных “частиц витания” в ростовой ячейке при типовых условиях роста составляет величину порядка сотен микрометров и совпадает с реально наблюдающимися размерами включений.

7. Затравки карбида кремния ориентации $(10\bar{1}0)$ были использованы для разращивания слитков методом ЛЭТИ и получения образцов с нулевой плотностью микропор. Рост на затравках с ориентацией $(10\bar{1}0)$ характеризуется накоплением дефектов упаковки, соответствующих формульному типу (5,2) в нотации Жданова (внутренний дефект по Франку), но может быть использован в многостадийном процессе выращивания с последовательной сменой ориентаций используемых затравок.

8. Модифицированный RAF-процесс может быть реализован при последовательном использовании только затравок с ориентациями, принадлежащими к семейству плоскостей $\{10\bar{1}0\}$. Улучшенная дефектная структура выращенных слитков характеризуется практически полным отсутствием периферийных малоугловых границ, а также значительным (3 порядка величины) снижением, по сравнению с исходным материалом, плотности микропор. Нежелательным промежуточным результатом реализованного многоступенчатого процесса роста является значительное (до 70%) уменьшение площади используемых затравок. Повторное разращивание полученных затравок до коммерчески приемлемых размеров (до 2 дюймов в диаметре и более) приводит лишь к незначительному ухудшению дефектной структуры во вновь генерируемых периферических областях слитка.

9. Получены качественные образцы пластин карбида кремния политипа 4Н диаметром 2 и 3 дюйма, характеризующиеся плотностью микропор 5–40 см² и базисных дислокаций 10³–10⁴ см⁻².

10. Инициирование процесса роста слитка посредством откачки ростовой ячейки может приводить к эффекту разделения газовой смеси (при откачке в молекулярном или промежуточном режимах), значительному изменению соотношения Si/C в объеме газовой фазы и снижению пересыщения основных газовых реагентов.

11. Неоднородный тепловой контакт затравки с графитовым держателем, наряду с инъекцией микрочастиц углерода на фронт роста, является основным источником дефектов, появляющихся в слитках на ранних стадиях роста. Предложенные технические решения позволили минимизировать (снизить на 2 порядка) возникающие в затравке напряжения и исключить инъекцию углерода в растущий слиток.

12. Экспериментально установлено, что плотность микропор в слитках карбида кремния политипа 4Н не коррелирует с такими параметрами, как плотность дислокаций и значения полуширин дифракционных кривых, что является следствием существования нескольких принципиально различных механизмов образования микропор и дислокаций в слитках.

13. Интерпретация существования наиболее распространенных политипных модификаций карбида кремния (6Н, 4Н, 15R, 3С) может быть выполнена с использованием модифицированной кластерной концепции Рамсдела и Кона, учитывающей пространственное строение элементарных кластеров, на основе алгоритма одномерной кластерной сборки политипной цепи из элементарных димеров и тримеров.

Основные публикации по теме диссертации

Публикации в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК

1. Ефимов А.Н., Лебедев А.О., Царегородцев А.М. Микрорентгеноспектральный анализ в системе Ga–Al–N // *Материалы оптоэлектронной техники*. Л., 1985. С.6–10. (Известия ЛЭТИ. Вып.350).

2. Ефимов А.Н., Лебедев А.О., Царегородцев А.М. Особенности гетероэпитаксии твердых растворов нитрид алюминия – нитрид галлия на сапфире // *Материалы и элементы оптоэлектроники*. Л., 1986. С.24–32. (Известия ЛЭТИ. Вып.365).

3. Лебедев А.О. Эпитаксиальные слои нитрида алюминия для целей акустоэлектроники // *Исследование полупроводников с широкой запрещенной зоной*. Л., 1987. С.74–79. (Известия ЛЭТИ, Вып.380).

4. Эпитаксиальные гетероструктуры нитрид алюминия на кремнии / Н.И.Долотов, А.О.Лебедев, Ю.В.Мельник, А.М.Царегородцев // *Материалы для фотоприемных и излучающих устройств*. Л., 1990. С.44–49. (Известия ЛЭТИ, Вып.420).

5. Efimov A.N. and Lebedev A.O. Lattice metric match at heteroepitaxy: case of non-cubic crystals (Решеточное соответствие при эпитаксии: случай некубических кристаллов) // *Superconductivity: physics, chemistry, technique*. 1993.Vol.6, N 2. P.263–270.

6. Efimov A.N. and Lebedev A.O. Optimal Perovskite-Type Substrates for High-Temperature Superconductor Layers (Оптимальные перовскитоподобные подложки для слоев высокотемпературных сверхпроводников) // *J.Superconductivity*. 1993. Vol.6, N 5. P.317–320.

7. Ефимов А.Н., Лебедев А.О. О целевой функции при подборе составов и ориентаций границ раздела при проектировании гетерокомпозиций, включающих некубические фазы // *Физика твёрдого тела*. 1994. Т.36, N 3. С.595–604.

8. Лебедев А.О., Мельник Ю.В., Царегородцев А.М. Определение энергии активации процесса осаждения нитрида алюминия в хлоридно-гидридной системе // *Журнал прикладной химии*. 1994. Т.67, N 1. С.146–149.

9. Efimov A.N., Lebedev A.O. Symmetry constraints and epitaxial growth on non-isomorphic substrate (Симметричные ограничения и эпитаксиальный рост на неизоморфной подложке) // *Thin Solid Films*. 1995. Vol.260, Iss.1. P.111–117.

10. Лебедев А.О., Пичугин И.Г., Долотов Н.И. Механизм процесса роста и структурные характеристики эпитаксиальных слоев нитрида галлия, полученных хлоридно-гидридным способом // Журнал прикладной химии. 1995. Т.68, вып.6. С.904–907.

11. Efimov A.N. and Lebedev A.O. Coherent heterostructures with non-cubic components: strains and stresses for arbitrary interface orientations. Theory and applications (Когерентные гетероструктуры с некубическими компонентами: деформации и напряжения для произвольных ориентаций границы раздела. Теория и применения) // Surface Science. 1995. Vol.344, iss.3. P.276–282.

12. Лебедев А.О. Индексирование лауэграмм и ориентирование монокристаллов с помощью картин Лауэ в режиме диалога с ЭВМ // Заводская лаборатория: диагностика материалов. 1998. N3. С.16–20.

13. Efimov A.N., Lebedev A.O., Tsaregorodtsev A.M. Bicrystallography of The Epitaxial Systems ‘III–V Nitrides on Sapphire’: Theory and Experiment (Бикристаллография эпитаксиальных систем “нитриды A^3N на сапфире”: теория и эксперимент) // J.Applied Crystallography. 1998. Vol.31. 461–473.

14. Efimov A.N., Lebedev A.O., Tsaregorodtsev A.M. On the epitaxy of aluminum nitride on silicon substrates in a chloride–hydride process (Об эпитаксии нитрида алюминия на кремниевых подложках в хлоридно-гидридном процессе) // Technical Physics Letters. 1998. Vol.24, N10. P. 810–812.

15. Stress and misoriented area formation under large silicon carbide boule growth (Происхождение напряжений и разориентированных областей при росте слитков карбида кремния большого диаметра) / A.S.Bakin, S.I.Dorozhkin, A.O.Lebedev, B.A.Kirillov, A.A.Ivanov, Yu.M.Tairov // J.Crystal Growth. 1999. Vol.198/199. P.1015–1018.

16. К вопросу о необычном азимутальном ориентационном соотношении в системе “нитрид галлия на шпинели” / А.Н.Ефимов, А.О.Лебедев, В.В.Лундин, А.С.Усиков // Кристаллография. 2000. Т.45, N 2. С.345–351.

17. Ефимов А.Н., Лебедев А.О. Кристаллография гетероструктур с сильно различающимися кристаллическими решетками компонентов и несингулярными границами раздела: пример GaN на $LiGaO_2$ // Кристаллография. 2002. Т.47, N1. С.145–155.

18. Aluminum Nitride Bulk Crystals by Sublimation Method: Growth and X-Ray Characterization (Рост кристаллов нитрида алюминия сублимационным методом: рост и рентгеновские исследования) / S.I.Dorozhkin, A.O.Lebedev, A.Yu.Maximov, Yu.M.Tairov // Materials Science Forum. 2002. Vol.389–393. P.1453–1457.

19. Defect formation in silicon carbide large-scale ingots grown by sublimation technique (Образование дефектов в слитках карбида кремния большого диаметра, выращенных сублимационным методом) / D.D.Avrov, A.V.Bulatov, S.I.Dorozhkin, A.O.Lebedev, and Yu.M.Tairov // J.Crystal Growth. 2005. Vol.275, N1–2. P.e485–e489.

20. Образование доменов при синтаксическом срастании политипов карбида кремния / Д.Д.Авров, С.И.Дорожкин, А.О.Лебедев, Ю.М.Таиров // Физика и техника полупроводников. 2007. Том 41, вып.12. С.1409–1413.

21. Lebedev A.O., Tairov Yu.M. Comments on “Growth of 4H–SiC on rhombohedral (01–14) plane seeds” (Комментарии к статье “Рост 4H–SiC затравках с ромбоэдрической ориентацией (01–14)”) // J.Crystal Growth. 2008. Vol.310, N 10. P.2688–2689.

22. О включениях углерода при выращивании слитков карбида кремния модифицированным методом Лэли / Д.Д.Авров, С.И.Дорожкин, Ю.М.Таиров, А.Ю.Фадеев, А.О.Лебедев // Известия высших учебных заведений. Электроника. 2008. N 2. С.23–31.

23. Рост слитков карбида кремния политипа 4Н на затравках с плоскостью (10–10) / Д.Д.Авров, А.В.Булатов, С.И.Дорожкин, А.О.Лебедев, Ю.М.Таиров // Физика и техника полупроводников. 2008. Том 42, вып.12. С.1483–1487.

24. Об оптимизации структурного совершенства слитков карбида кремния политипа 4Н / Д.Д.Авров, С.И.Дорожкин, А.О.Лебедев, Ю.М.Таиров, А.С.Трегубова, А.Ю.Фадеев // Физика и техника полупроводников. 2009. Том 43, вып.9. С.1288–1294.

25. Иницирование монокристаллического роста при выращивании слитков карбида кремния модифицированным методом Лэли / Д.Д.Авров, А.В.Булатов, С.И.Дорожкин, А.О.Лебедев, Ю.М.Таиров // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2009. N 4. С.4–8.

26. О механизмах образования дефектов в слитках карбида кремния политипа 4Н / Д.Д.Авров, А.В.Булатов, С.И.Дорожкин, А.О.Лебедев, Ю.М.Таиров, А.Ю.Фадеев // Физика и техника полупроводников. 2011. Т.45, вып.3. С.289–294.

27. Defect structure of 4H silicon carbide ingots (Дефектная структура слитков 4Н-политипа карбида кремния) / A.O.Lebedev, D.D.Avrov, A.V.Bulatov, S.I.Dorozhkin, Yu.M.Tairov, A.Yu.Fadeev // J.Crys.Growth. 2011. Vol.318, Iss. 1. P.394–396.

28. Фадеев А.О., Лебедев А.О., Таиров Ю.М. О росте монокристаллов карбида кремния политипа 4Н на затравках с плоскостью (11–22) // Физика и техника полупроводников. 2012. т.46, вып.10. С.1368–1373.

Монография

29. Ефимов А.Н., Лебедев А.О. Геометрические аспекты гетероэпитаксии // СПб: Изд-во СПбГЭТУ, 2012. 112 с.

Прочие публикации

30. Ефимов А.Н., Лебедев А.О. Кристаллогеометрические аспекты эпитаксии на неизоморфные подложки // ЛЭТИ им. В.И.Ульянова (Ленина). Л., 1988. 24 с. Депонировано ВИНТИ г.Москва 15.07.88, N 5713–В88.

31. Лебедев А.О., Мельник Ю.В., Царегородцев А.М. Методы получения эпитаксиальных слоев нитрида алюминия // ЛЭТИ им. В.И.Ульянова (Ленина). Л., 1990. 53 с. Депонировано ВИНТИ г.Москва 12.02.90, N 795–В90.

32. Lebedev A.O., Mel'nik Yu.V., Tsaregorodtsev A.M. Epitaxial growth of aluminum nitride on different substrates (Эпитаксиальный рост нитрида алюминия на различных подложках) // Proceedings of the 1st Intern.Conf.of Epitaxial Crystal Growth. Budapest, 1990. P.116–118.

33. Структурная деградация слитков карбида кремния в процессе их выращивания модифицированным методом Лэли / Д.Д.Авров, А.В.Булатов, С.И.Дорожкин, А.О.Лебедев, Ю.М.Таиров, А.Ю.Фадеев // Карбид кремния и родственные материалы: докл. VI Международного семинара ISSCRM–2009. Великий Новгород. 2009. С.12–15.

34. О политипных включениях в слитках карбида кремния политипа 4Н / Д.Д.Авров, С.И.Дорожкин, А.О.Лебедев, Ю.М.Таиров, А.Ю.Фадеев // Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто– и наноэлектроника: докл. Всеросс. конф. с элементами научной школы для молодежи. Ноябрь 2009 г./ Махачкала. 2009. С.29–36.

Полный список публикаций по теме диссертационной работы приведен в заключении организации.

Цитированная литература

1. Frank F.C. The growth of carborundum; dislocation and polytypism // *Phil.Mag.* 1951. Vol.42. P.1014–1021.
2. Ramsdell L.S., Kohn J.A. Development in silicon carbide research // *Acta Cryst.* 1952. Vol.5, iss.2. P.215–224.
3. Jagodzinski H. Polytypism in SiC crystals // *Acta Cryst.* 1954. Vol.7. P.300.
4. Кальнин А.А., Лучинин В.В. Структурное программирование в микроэлектронике. Л.: ЛЭТИ, 1981. – 100 с.
5. Tairov Y.M., Tsvetkov V.F. Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals // *J.Crystal Growth.* 1978. Vol.43, Iss.2. P.209-212.
6. Nakamura D. Reduction of Dislocations in the Bulk Growth of SiC Crystals// *Materials Science Forum.* 2006. Vol.527–529. P.3–8.
7. Юшкин Н. П., Шафрановский И. И., Янулов К. П. Законы симметрии в минералогии. Л.: Наука, 1987. – 335 с.
8. Кюри П. Избранные труды, ред. Н. Н. Андреева, Л. С. Сазонова М.–Л.: Наука, 1966. – 399с.
9. А.В.Шубников, В.А.Копцик. Симметрия в науке и искусстве, М., Наука, 1972, 568с.
10. Ефимов А. Н. Дефекты гетероструктур, вызванные различием симметрий слоя и подложки // *Кристаллография.* 1997. Т.42, вып.3. С.509–513.
11. Metallic Phase with Long–Range Orientational Order and No Translational Symmetry / D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn. // *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol.53, iss.20. P.1951–1953.
12. The mechanism of micropipe nucleation at inclusions in silicon carbide / M.Dudley, X.R.Huang, W.Huang, A.Powell, S.Wang, P.Neudeck, M.Skowronski // *Appl.Phys.Lett.* 1999. Vol.75, iss.6. P.784–786.